

14.5.2004

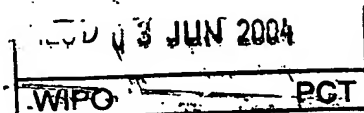
日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年   4 月 2 4 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 1 1 9 8 1 4  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J . P 2 0 0 3 - 1 1 9 8 1 4 ]



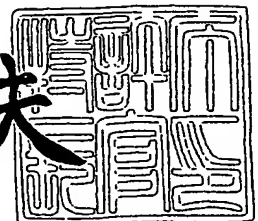
出 願 人                      旭化成ケミカルズ株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   4 月 2 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 0 3 6 3 1 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 X1030440

【提出日】 平成15年 4月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 77/00  
C08L 71/12

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市中袖 5 番地 1 旭化成株式会社内

【氏名】 三好 貴章

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号 旭化成株式会社内

【氏名】 野田 和弥

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 蛭田 史郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011187

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性樹脂成形体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、相溶化剤、芳香族ビニル化合物ブロックと共役ジエン化合物ブロックからなるブロック共重合体を含み、ポリアミドが連続相を形成し、ポリフェニレンエーテルと、芳香族ビニル化合物ブロックと共役ジエン化合物ブロックからなるブロック共重合体の混合物が分散相を形成する樹脂成形体において、成形体の最表面におけるポリアミドの面積率（リンタングステン酸10重量%水溶液でポリアミド相を選択的に染色した成形体表面の反射電子像を電界放出形走査電子顕微鏡を用いて2,500倍で撮影し、全視野における染色領域の割合により算出）が80%以上である部分を有することを特徴とする樹脂成形体。

【請求項2】 JIS K7105に準拠して測定した光沢度[Gs(60°)]が50%以下である部分の面積が、成形体全表面積の50%以上である請求項1に記載の樹脂成形体。

【請求項3】 成形体最表面のポリアミド面積率が90%以上である部分を有する請求項1に記載の樹脂成形体。

【請求項4】 ポリアミド面積率80%以上の面積が成形体全表面積の50%以上である請求項1に記載の樹脂成形体。

【請求項5】 ポリアミド面積率90%以上の面積が成形体全表面積の50%以上である請求項3に記載の樹脂成形体。

【請求項6】 成形体を構成する組成物中のポリフェニレンエーテルの分子量70,000以上の成分の割合が20重量%以上であり、分子量10,000未満の成分の割合が15重量%未満である請求項1に記載の樹脂成形体。

【請求項7】 使用するポリフェニレンエーテルが還元粘度(0.5g/dlクロロホルム溶液、30℃測定)の異なる2種以上の混合物である請求項1に記載の樹脂成形体。

【請求項8】 使用するポリフェニレンエーテルが、官能化されたポリフェニレンエーテルと官能化されていないポリフェニレンエーテルの混合物である請

求項 1 に記載の樹脂成形体。

【請求項 9】 ポリフェニレンエーテルの一部または全部があらかじめ熔融混練されたペレットの形状である請求項 1 に記載の樹脂成形体。

【請求項 10】 3 つ以上の供給装置を備えたスクリー径 50 mm 以上の押出機を用い、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル及び相溶化剤をそれぞれ異なる供給装置より押出機に供給し熔融混練した組成物よりなる請求項 1 に記載の樹脂成形体。

【請求項 11】 用いる相溶化剤が粒径 1 mm 以上の粒状である請求項 1 に記載の樹脂成形体。

【請求項 12】 用いる相溶化剤が、マレイン酸またはその誘導体、クエン酸またはその誘導体、フマル酸またはその誘導体、及びこれら化合物によりあらかじめ変性されたポリフェニレンエーテルペレットから選ばれる 1 種以上である請求項 1 に記載の樹脂成形体。

【請求項 13】 分散相を形成する樹脂の熔融粘度 ( $290^{\circ}\text{C}$ 、 $1000\text{ s e c}^{-1}$  における熔融粘度) が  $800\text{ Pa} \cdot \text{s}$  以上である請求項 1 に記載の樹脂成形体。

【請求項 14】 使用するポリアミドの粘度数 (ISO 307 に従い 96 % 硫酸中で測定) が  $90 \sim 130\text{ ml/g}$  の範囲である請求項 1 に記載の樹脂成形体

【請求項 15】 使用するポリアミドが粘度数の異なる 2 種以上の混合物である請求項 1 に記載の樹脂成形体

【請求項 16】 使用するポリアミドの末端アミノ基量が  $4 \times 10^5\text{ mol/g}$  以下であり、末端カルボキシル基濃度が  $9 \times 10^5\text{ mol/g}$  以上である請求項 1 に記載の樹脂成形体。

【請求項 17】 連続相を形成する樹脂の熔融粘度 ( $290^{\circ}\text{C}$ 、 $1000\text{ s e c}^{-1}$  における熔融粘度) が  $200\text{ Pa} \cdot \text{s}$  未満である請求項 1 に記載の樹脂成形体。

【請求項 18】 連続相を形成する樹脂の熔融粘度 ( $290^{\circ}\text{C}$ 、 $1000\text{ s e c}^{-1}$  における熔融粘度) に対する分散相を形成する樹脂の熔融粘度 ( $290$

℃、1000 sec<sup>-1</sup>における溶融粘度)の比が10以上である請求項1に記載の樹脂成形体。

【請求項19】 成形体が導電付与材を更に含む請求項1に記載の樹脂成形体。

【請求項20】 成形体に含まれる導電付与材がカーボンフィブリル、カーボンブラックから選ばれる1種以上である請求項19に記載の樹脂成形体。

【請求項21】 成形体中の導電付与材の量が0.5～2.5重量%である請求項19に記載の樹脂成形体。

【請求項22】 成形体中に含まれる導電付与材が、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ブロック共重合体から選ばれる1種以上の樹脂中にあらかじめ混合されたマスターバッチの形態で添加されてなる請求項19に記載の樹脂成形体。

【請求項23】 成形体がペレットである請求項1に記載の樹脂成形体。

【請求項24】 成形体が自動車外装材である請求項1に記載の樹脂成形体。

。

【請求項25】 ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、相溶化剤を含む樹脂組成物であって、ポリフェニレンエーテルが官能化されたポリフェニレンエーテルと官能化されていないポリフェニレンエーテルの混合物であり、かつ、組成物中のポリフェニレンエーテルの分子量70,000以上の成分の割合が20重量%以上であり、分子量10,000未満の成分の割合が15重量%未満である樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塗装密着性に優れ、更に機械的物性、耐熱性、流動性のバランスにも優れる樹脂成形体、それから成形された成形体及び自動車外装材に関する。

本発明の熱可塑性樹脂成形体は、自動車外装材はもちろんのこと、電気・電子部品、OA部品、機械部品及び、オートバイ・自動車の電装部品内装部品などの幅広い分野にも好適に用いることができる。

## 【0002】

## 【従来の技術】

ポリフェニレンエーテルは機械的性質・電氣的性質及び耐熱性が優れているおり、しかも寸法安定性に優れるため幅広い用途で使用されているが、単独では成形加工性に劣っており、これを改良するためにポリアミドを配合する技術が提案され、現在では多種多様な用途に使用される材料となっている（例えば特許文献1参照。）。

## 【0003】

また、ポリフェニレンエーテルとポリアミドよりなる樹脂組成物の塗装性を向上させるために、特定のテルペンフェノール樹脂を添加する事で、塗膜密着性を改善する技術が開示されている（例えば特許文献2参照。）。更に樹脂成形品に界面活性剤を後処理する事によりプライマーを塗布しないで塗装可能とする技術が開示されている（例えば特許文献3参照。）。

しかしながら、これら技術では塗装密着性の改善のために添加剤を使用しており、添加剤の添加による耐熱性の低下や、塗装後の吸湿といった弊害が生じるため、市場からは添加剤に頼ることなく塗装性を向上させる技術が望まれていた。

## 【0004】

## 【特許文献1】

特公昭45-997号公報

## 【特許文献2】

特開平8-109324号公報

## 【特許文献3】

特開平3-143571号公報

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上述したような添加剤を用いることなく、ポリアミド-ポリフェニレンエーテルアロイの塗装密着性を改善しようとするものである。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、成形片最表面のポリアミドの面積率をある値以上に制御することにより、添加剤を用いることなく塗装密着性を大きく改善できることを見いだし本発明に到達した。

すなわち本発明は、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、相溶化剤、芳香族ビニル化合物ブロックと共役ジエン化合物ブロックからなるブロック共重合体を含み、ポリアミドが連続相を形成し、ポリフェニレンエーテルと、芳香族ビニル化合物ブロックと共役ジエン化合物ブロックからなるブロック共重合体の混合物が分散相を形成する樹脂成形体において、成形体の最表面におけるポリアミドの面積率（リンタングステン酸 10 重量%水溶液でポリアミド相を選択的に染色した成形体表面の反射電子像を電界放出形走査電子顕微鏡を用いて 2,500 倍で撮影し、全視野における染色領域の割合により算出）が 80%以上である部分を有することを特徴とする樹脂成形体に関する。また、本発明は該組成物よりなる自動車外装材にも関する。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

次に本発明で使用する事のできる各成分について詳しく述べる。

本発明で使用する事のできるポリアミドの種類としては、ポリマー主鎖中にアミド結合  $\{-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\}$  を有するものであれば、いずれも使用することができる。

一般にポリアミドは、ラクタム類の開環重合、ジアミンとジカルボン酸の重縮合、アミノカルボン酸の重縮合などによって得られるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0008】

上記ジアミンとしては大別して脂肪族、脂環式および芳香族ジアミンが挙げられ、具体例としては、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、トリデカメチレンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルナノメチレンジアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、m-フェニレ

ンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミンが挙げられる。

#### 【0009】

ジカルボン酸としては、大別して脂肪族、脂環式および芳香族ジカルボン酸が挙げられ、具体例としては、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、1, 1, 3-トリデカン二酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ダイマー酸などが挙げられる。

ラクタム類としては、具体的には $\epsilon$ -カプロラクタム、エナントラクタム、 $\omega$ -ラウロラクタムなどが挙げられる。

#### 【0010】

また、アミノカルボン酸としては、具体的には $\epsilon$ -アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、8-アミノオクタン酸、9-アミノナノン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、13-アミノトリデカン酸などが挙げられる。

本発明においては、これらラクタム類、ジアミン、ジカルボン酸、 $\omega$ -アミノカルボン酸は、単独あるいは二種以上の混合物にして重縮合を行って得られる共重合ポリアミド類はいずれも使用することができる。

また、これらラクタム類、ジアミン、ジカルボン酸、 $\omega$ -アミノカルボン酸を重合反応機内で低分子量のオリゴマーの段階まで重合し、押出機等で高分子量化したものも好適に使用することができる。

#### 【0011】

特に本発明で有用に用いることのできるポリアミド樹脂としては、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド46、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド6/66、ポリアミド6/612、ポリアミド6MXD (m-キシリレンジアミン)、ポリアミド6T、ポリアミド6I、ポリアミド6/6T、ポリアミド6/6I、ポリアミド66/6T、ポリアミド66/6I、ポリアミド6/6T/6I、ポリアミド66/6T/6I、ポリアミド6/12/6T、ポリアミド66/12/6T、ポリアミド6/1

2/6 I、ポリアミド 66/12/6 I などが挙げられ、複数のポリアミドを押出機等で共重合化したポリアミド類も使用することができる。好ましいポリアミドは、ポリアミド 6、ポリアミド 66、ポリアミド 6/66 及び、それらの混合物であり、最も好ましくはポリアミド 66 である。

#### 【0012】

本発明で使用できるポリアミドの好ましい粘度範囲は、ISO 307 に従い 96% 硫酸中で測定した粘度数が 90~130 ml/g の範囲である。より好ましくは 100~125 ml/g の範囲である。本発明においては上記した範囲外の粘度数を持つポリアミドの混合物であっても、その混合物の粘度数が上記した範囲内に入っていれば問題なく使用可能である。例えば、粘度数 150 ml/g のポリアミドと粘度数 80 ml/g のポリアミドの混合物、粘度数 120 ml/g のポリアミドと粘度数 115 ml/g のポリアミドの混合物等が挙げられる。これらの場合においても、その混合物の粘度数が上記範囲内である混合比率であれば構わない。これら混合物の粘度数が上記範囲内に有るか否かは、混合する重量比で 96% 硫酸に溶解して、ISO 307 に従い粘度数を測定することで容易に確認することができる。

#### 【0013】

ポリアミド混合物のなかで特に好ましい混合形態は、各々のポリアミドが粘度数 90~139 ml/g の範囲内にあり、かつ粘度数の異なるポリアミドの混合物である。

ポリアミドの末端基は、官能化ポリフェニレンエーテルとの反応に参与する。ポリアミド樹脂は末端基として一般にアミノ基、カルボキシル基を有しているが、一般的にカルボキシル基濃度が高くなると、一般的に耐衝撃性が低下し、流動性が向上し、逆にアミノ基濃度が高くなると耐衝撃性が向上し、流動性が低下する。

#### 【0014】

本願における、これらの好ましい比はアミノ基/カルボキシル基濃度比で、9/1~1/9 であり、より好ましくは 8/2~1/9、更に好ましくは 6/4~1/9 である。

また、末端のアミノ基の濃度としては少なくとも  $1 \times 10^5 \text{ mol/g}$  以上であることが好ましい。更に好ましくは  $1 \times 10^5$  以上、 $4 \times 10^5 \text{ mol/g}$  以下である。

#### 【0015】

末端のカルボキシル基の濃度としては少なくとも  $9 \times 10^5 \text{ mol/g}$  以上であることが好ましい。更に好ましくは  $9 \times 10^5$  以上  $13 \times 10^5 \text{ mol/g}$  以下である。

これらポリアミド樹脂の末端基の調整方法は、当業者には明らかであるような公知の方法を用いることができる。例えばポリアミド樹脂の重合時に所定の末端濃度となるようにジアミン化合物、モノアミン化合物、ジカルボン酸化合物、モノカルボン酸化合物などから選ばれる1種以上を添加する方法が挙げられる。

#### 【0016】

また、本発明においては、ポリアミド樹脂の耐熱安定性を向上させる目的で公知となっている特開平1-163262号公報に記載されてあるような金属系安定剤も、問題なく使用することができる。

これら金属系安定剤の中で特に好ましく使用することのできるものとしては、 $\text{CuI}$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、酢酸銅、ステアリン酸セリウム等が挙げられる。また、ヨウ化カリウム、臭化カリウム等に代表されるアルキル金属のハロゲン化塩も好適に使用することができる。これらは、もちろん併用添加しても構わない。

#### 【0017】

金属系安定剤および、又はアルキル金属のハロゲン化塩の好ましい配合量は、合計量としてポリアミド樹脂の100重量部に対して、0.001～1重量部である。

また、本発明においては、上述した金属系安定剤の他に、公知の有機安定剤も問題なく使用することができる。有機安定剤の例としては、イルガノックス1098等に代表されるヒンダードフェノール系酸化防止剤、イルガフォス168等に代表されるリン系加工熱安定剤、HP-136に代表されるラクトン系加工熱安定剤、イオウ系耐熱安定剤、ヒンダードアミン系光安定剤等が挙げられる。

#### 【0018】

これら有機安定剤の中でもヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系加工熱安定剤、もしくはその併用がより好ましい。

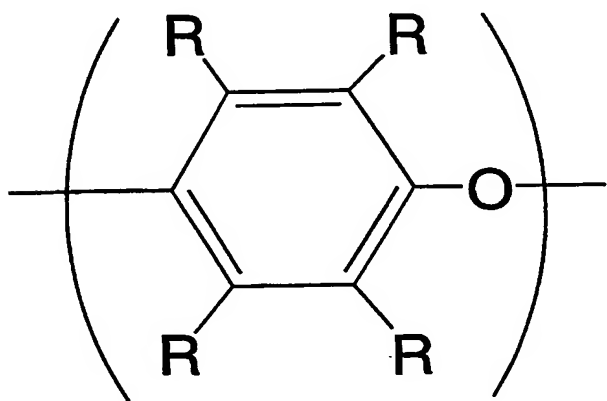
これら有機安定剤の好ましい配合量は、ポリアミド樹脂の100重量部に対して、0.001～1重量部である。

さらに、上記の他にポリアミドに添加することが可能な公知の添加剤等もポリアミド100重量部に対して10重量部未満の量で添加してもかまわない。

本発明で利用できるポリフェニレンエーテルとは、式(1)の構造単位からなる、ホモ重合体及び／または共重合体である。

【0019】

【化1】



【0020】

〔式中、Oは酸素原子、Rは、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、ハロアルキル、アミノアルキル、炭化水素オキシ、又はハロ炭化水素オキシ（但し、少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子を隔てている）を表わす。〕

【0021】

本発明のポリフェニレンエーテルの具体的な例としては、例えば、ポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル）、ポリ（2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル）、ポリ（2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル）、ポリ（2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル）

）等が挙げられ、さらに 2, 6-ジメチルフェノールと他のフェノール類との共重合体（例えば、特公昭 52-17880 号公報に記載されてあるような 2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体や 2-メチル-6-ブチルフェノールとの共重合体）のごときポリフェニレンエーテル共重合体も挙げられる。

#### 【0022】

これらの中でも特に好ましいポリフェニレンエーテルとしては、ポリ（2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル）、2, 6-ジメチルフェノールと 2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体、またはこれらの混合物である。

本発明で用いるポリフェニレンエーテルの製造方法は公知の方法で得られるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第 3306874 号明細書、同第 3306875 号明細書、同第 3257357 号明細書及び同第 3257358 号明細書、特開昭 50-51197 号公報、特公昭 52-17880 号公報及び同 63-152628 号公報等に記載された製造方法等が挙げられる。

#### 【0023】

本発明で使用することのできるポリフェニレンエーテルの還元粘度（ $\eta_{sp}/c$  : 0.5 g/dl、クロロホルム溶液、30℃測定）は、0.15～0.70 dl/g の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは 0.20～0.60 dl/g の範囲、より好ましくは 0.40～0.55 dl/g の範囲である。

本発明においては、2 種以上の還元粘度の異なるポリフェニレンエーテルをブレンドしたものであることがより好ましい。例えば、還元粘度 0.45 dl/g 以下のポリフェニレンエーテルと還元粘度 0.50 dl/g 以上のポリフェニレンエーテルの混合物、還元粘度 0.40 dl/g 以下の低分子量ポリフェニレンエーテルと還元粘度 0.50 dl/g 以上のポリフェニレンエーテルの混合物等が挙げられるが、もちろん、これらに限定されることはない。

#### 【0024】

さらには、混合するポリフェニレンエーテルの 1 種以上が変性されたポリフェニレンエーテルであることがより好ましい。

ここでいう変性されたポリフェニレンエーテルとは、分子構造内に少なくとも

1 個の炭素-炭素二重結合または、三重結合及び少なくとも 1 個のカルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、水酸基、又はグリシジル基を有する、少なくとも 1 種の変性化合物で変性されたポリフェニレンエーテルを指し、国際公開特許 WO 02/094936 号公報に記載されてある変性されたポリフェニレンエーテルはすべて使用可能である。

#### 【0025】

変性されたポリフェニレンエーテルの形態は、粉体状でも粒状でも構わないが、粒状である方がより望ましい。

また、混合されたポリフェニレンエーテルにおける変性されたポリフェニレンエーテルの量比に特に制限はないが、好ましくは、10～95 重量%（すべてのポリフェニレンエーテルを 100%とした場合）であり、より好ましくは 30～90 重量%、最も好ましくは 45～85 重量%である。

#### 【0026】

本発明においての好ましいポリフェニレンエーテルの添加形態は、ポリフェニレンエーテルの一部又は全部をあらかじめ溶融混練されたペレットの形状にして添加することである。こうすることで、押出機等への噛み込み性を向上させる事ができ、生産時の時間あたりの生産量を向上させるためより好ましい。さらには、一般的に、時間あたりの生産量を向上させると生産時の脱揮効率が低下し、成形機に滞留した場合の成形片へのシルバーストリークスが問題となるが、ポリフェニレンエーテルの一部又は全部があらかじめ溶融混練されたペレットの形状しておくことで、このシルバーストリークスをも抑制することができ効果的である。

#### 【0027】

また、本発明の成形体中のポリフェニレンエーテルは、分子量 70,000 以上の割合が 20 重量%以上でかつ、分子量 10,000 以下の割合が 15 重量%以下（いずれもポリフェニレンエーテル全量に対する重量%）で存在するポリフェニレンエーテルであることが望ましい。より好ましくは、塗装密着性を考慮すると、分子量 70,000 以上の割合が 20 重量%以上且つ分子量 10,000 以下の割合が 10 重量%以下で存在するポリフェニレンエーテルである。

## 【0028】

上述した成形体中の特定の分子量以上または以下の量の測定は、以下の手順により容易に可能である。1) 測定に十分な量の成形体を細かく粉碎しクロロホルム中に浸漬し超音波洗浄機等で可溶分を十分に溶解する。2) 得られた溶液をゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定装置と紫外分光検出器を用いて測定し、標準ポリスチレンで換算した分子量データを得る。3) 得られた分子量データを市販のGPC処理ソフトを用いて特定分子量で分画しその量を計算する。この時、同時に溶出してくるブロック共重合体を検出しないため測定する紫外線波長をブロック共重合体の吸収がない波長に設定することが重要である。[GPC装置: GPC SYSTEM 21: 昭和電工(株)製、検出器: UV-41: 昭和電工(株)製、溶媒: クロロホルム、温度: 40℃、カラム: サンプル側(K-G, K-800RL, K-800R)、リファレンス側(K-805L×2本)、流量10ml/分、測定波長: 283nm、圧力15~17kg/cm<sup>2</sup>]

## 【0029】

また、本発明に使用できるポリフェニレンエーテルは、重合溶媒に起因する有機溶剤が、ポリフェニレンエーテル100重量部に対して5重量%未満の量で残存していても構わない。これら重合溶媒に起因する有機溶剤は、重合後の乾燥工程で完全に除去するのは困難であり、通常数百ppmから数%の範囲で残存しているものである。ここでいう重合溶媒に起因する有機溶媒としては、トルエン、キシレンの各異性体、エチルベンゼン、炭素数1~5アルコール類、クロロホルム、ジクロルメタン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン等の1種以上が挙げられる。

## 【0030】

また、本発明では、スチレン系熱可塑性樹脂をポリアミドとポリフェニレンエーテルの合計100重量部に対し、50重量部未満の量であれば配合しても構わない。

本発明でいうスチレン系熱可塑性樹脂とは、ホモポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン(HIPS)、スチレン-アクリロニトリル共重合体(AS樹脂)、ス

チレンーゴム質重合体ーアクリロニトリル共重合体（ABS樹脂）等が挙げられる。

#### 【0031】

また、ポリフェニレンエーテルの安定化の為に公知となっている各種安定剤も好適に使用することができる。安定剤の例としては、酸化亜鉛、硫化亜鉛等の金属系安定剤、ヒンダードフェノール系安定剤、リン系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤等の有機安定剤であり、これらの好ましい配合量は、ポリフェニレンエーテル100重量部に対して5重量部未満である。

更に、ポリフェニレンエーテルに添加することが可能な公知の添加剤等もポリフェニレンエーテル100重量部に対して10重量部未満の量で添加しても構わない。

#### 【0032】

次に、本発明で使用するのことができる芳香族ビニル化合物ブロックと共役ジエン化合物ブロックからなるブロック共重合体（以下、ブロック共重合体と略記することもある。）について具体的に説明する。

本発明で使用するのことができるブロック共重合体とは、少なくとも1個の芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックからなるブロック共重合体である。

#### 【0033】

芳香族ビニル化合物の具体例としてはスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられ、これらから選ばれた1種以上の化合物が用いられるが、中でもスチレンが特に好ましい。

共役ジエン化合物の具体例としては、ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、1,3-ペンタジエン等が挙げられ、これらから選ばれた1種以上の化合物が用いられるが、中でもブタジエン、イソプレンおよびこれらの組み合わせが好ましい。

#### 【0034】

ブロック共重合体の共役ジエン化合物としてブタジエンを使用する場合は、ポリブタジエンブロック部分のミクロ構造は1,2-ビニル含量もしくは1,2-

ビニル含量と 3, 4-ビニル含量の合計量が 5~80%が好ましく、さらには 10~50%が好ましく、15~40%が最も好ましい。

本発明におけるブロック共重合体は、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック (a) と共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック (b) が a-b 型、a-b-a 型、a-b-a-b 型のから選ばれる結合形式を有するブロック共重合体である事が好ましい。これらはもちろん混合物であっても構わない。

#### 【0035】

これらの中でも a-b-a 型、a-b-a-b 型がより好ましく、更には a-b-a 型が最も好ましい。

結合形式の異なるブロック共重合体混合物の好ましい混合形態は、a-b-a 型ブロック共重合体と a-b 型ブロック共重合体の混合物、a-b-a 型と a-b-a-b 型ブロック共重合体の混合物、a-b-a-b 型と a-b 型のブロック共重合体の混合物等が挙げられる。

#### 【0036】

また、本発明で使用するこのできるブロック共重合体は、水素添加されたブロック共重合体であることがより好ましい。水素添加されたブロック共重合体とは、上述の芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体を水素添加処理することにより、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの脂肪族二重結合を 0 を越えて 100%の範囲で制御したものをいう。該水素添加されたブロック共重合体の好ましい水素添加率は 50%以上であり、より好ましくは 80%以上、最も好ましくは 98%以上である。

#### 【0037】

これらブロック共重合体は水素添加されていないブロック共重合体と水素添加されたブロック共重合体の混合物としても問題なく使用可能である。

本発明において、ブロック共重合体は低分子量ブロック共重合体と高分子量ブロック共重合体の混合物である事がより望ましい。具体的には、数平均分子量 120,000 未満の低分子量ブロック共重合体と、数平均分子量 120,000 以上の高分子量ブロック共重合体との混合物等が挙げられる。

この際の高分子量ブロック共重合体のより好ましい分子量は 160,000 以

上300,000未満である。

#### 【0038】

本発明でいう数平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定装置〔GPC SYSTEM 21：昭和電工（株）製〕を用いて、紫外分光検出器〔UV-41：昭和電工（株）製〕で測定し、標準ポリスチレンで換算した数平均分子量の事を指す。〔溶媒：クロロホルム、温度：40℃、カラム：サンプル側（K-G, K-800RL, K-800R）、リファレンス側（K-805L×2本）、流量10ml/分、測定波長：254nm、圧力15～17kg/cm<sup>2</sup>）。この時、重合時の触媒失活による低分子量成分が検出されることがあるが、その場合は分子量計算に低分子量成分は含めない。通常、計算された正しい分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）は1.0～1.1の範囲内である。

#### 【0039】

これら高分子量ブロック共重合体と低分子量ブロック共重合体を併用する場合の好ましい重量比は、95/5～5/95（使用するすべてのブロック共重合体を100とする。）である。さらに好ましくは90/10～10/90である。

また、本発明における、高分子量ブロック共重合体としては芳香族ビニル化合物を主体とする一つの重合体ブロックの数平均分子量が20,000以上であるブロック共重合体を使用することがより好ましい。

#### 【0040】

芳香族ビニル化合物を主体とする一つの重合体ブロックの数平均分子量は、上述したブロック共重合体の数平均分子量を用いて、下式により求めることができる。

$$M_n(a) = \{M_n \times a / (a+b)\} / N$$

〔上式中において、 $M_n(a)$  は芳香族ビニル化合物を主体とする一つの重合体ブロックの数平均分子量、 $M_n$  はブロック共重合体の数平均分子量、 $a$  はブロック共重合体中のすべての芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックの重量%、 $b$  はブロック共重合体中のすべての共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックの重量%、そして $N$  はブロック共重合体中の芳香族ビニル化合物を主体

とする重合体ブロックの数を表す。]

#### 【0041】

また、本発明において、低分子量ブロック共重合体の芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックの含有量の好ましい範囲は、55重量%以上90重量%未満である。

更に、本発明において、低分子量ブロック共重合体をさらに分子量が異なる2種の併用にすることも可能である。その際の好ましい混合形態は、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックを55重量%以上90重量%未満の量で含有するブロック共重合体と、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックを20重量%以上55重量%未満の量で含有するブロック共重合体との混合物である。

#### 【0042】

これら芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物のブロック共重合体は、本発明の趣旨に反しない限り、結合形式の異なるもの、芳香族ビニル化合物種の異なるもの、共役ジエン化合物種の異なるもの、1, 2-結合ビニル含有量もしくは1, 2-結合ビニル含有量と3, 4-結合ビニル含有量の異なるもの、芳香族ビニル化合物成分含有量の異なるもの、水素添加率の異なるもの等混合して用いても構わない。

#### 【0043】

また、本発明においては、国際公開特許WO02/094936号公報に記載されてあるような、全部又は一部が変性されたブロック共重合体や、オイルがあらかじめ混合されたブロック共重合体も好適に使用することができる。

本発明で、使用することが可能な相溶化剤は、ポリアミド-ポリフェニレンエーテル混合物の物理的性質を改良するものであれば特に制限はない。本発明で使用する相溶化剤とは、ポリフェニレンエーテル、ポリアミドまたはこれら両者と相互作用する多官能性の化合物を指すものである。この相互作用は化学的（たとえばグラフト化）であっても、または物理的（たとえば分散相の表面特性の変化）であってもよい。

いずれにしても得られるポリアミド-ポリフェニレンエーテル混合物は改良さ

れた相溶性を示す。

#### 【0044】

本発明において使用することのできる相溶化剤の例としては、特開平 8-8869 号公報及び特開平 9-124926 号公報等に詳細に記載されており、これら公知の相溶化剤はすべて使用可能であり、併用使用も可能である。

これら、種々の相溶化剤の中でも、特に好適な相溶化剤の例としては、マレイン酸またはその誘導体、クエン酸またはその誘導体、フマル酸またはその誘導体、及びこれらによりあらかじめ変性されたポリフェニレンエーテルペレットが挙げられる。

#### 【0045】

本発明で使用する相溶化剤の好ましい形態に特に制限はないが、粉体形状よりも、粒子形状のほうが取り扱い性に優れるため好ましい。具体的には無水マレイン酸のような刺激臭が伴う相溶化剤を使用する際は、粉体状より粒状の方が臭気が低減し、作業環境を悪化させにくくなるためより好ましい。

これら相溶化剤の好ましい粒子サイズは、直径 1 mm 以上の粒状である。より好ましくは直径 1 mm ~ 10 mm の範囲の粒状の形態である。好ましくは直径 3 ~ 8 mm の範囲の粒状の形状である。直径 10 mm 以下であれば押出機への供給に問題が発生する恐れがなくなる。

#### 【0046】

本発明における相溶化剤の好ましい量は、ポリアミドとポリフェニレンエーテルの混合物 100 重量部に対して 0.01 ~ 25 重量部である。

さらに本発明においては、導電付与剤を添加しても構わない。導電付与剤を添加する事により導電性が必要な用途へ適用することが可能となる。

本発明で可能な導電付与剤は、添加することで樹脂組成物の導電性を向上させることが可能なものであれば特に制限はなく、炭素系フィラー、金属系フィラー、帯電防止剤、界面活性剤等が挙げられる。中でもより好ましいのは、炭素系フィラーである。

#### 【0047】

炭素系フィラーの中でも、特に導電性カーボンブラック、カーボンフィブリル

、またはこれらの混合物が好ましく使用することができる。本発明で使用可能な導電性カーボンプラックとしては、WO01/081473号公報に導電用カーボンプラックとして記載されているカーボンプラック等が挙げられる。市販されている導電性カーボンプラックの一例を挙げると、ケッチェンプラックインターナショナル社から入手可能なケッチェンプラックEC、ケッチェンプラックEC600JD等が挙げられる。また、本発明で使用可能なカーボンフィブリルとしては、国際公開特許WO94/023433号公報に記載されている微細な炭素繊維等が挙げられる。市販されているカーボンフィブリルとしてはハイペリオンキャタリストインターナショナル社から入手可能なBNフィブリル等が挙げられる。

#### 【0048】

これら導電付与材の好ましい添加量は、樹脂組成物を100とした際に、0.5～2.5重量%である。より好ましくは1.0～2.5重量%である。

本発明で使用する導電付与材の好ましい添加形態は、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ブロック共重合体から選ばれる1種以上の樹脂中にあらかじめ混合されたマスターバッチの形態で添加する事である。混合方法に特に制限はないが、押出機を使用した熔融混練が最も好ましい。より好ましくは、250～300℃に設定した2箇所以上の供給口を備えた同方向回転二軸押出機を用いて、上流側供給口より樹脂を供給し熔融混練した後、下流側供給口より導電付与材を供給し熔融混練する方法が挙げられる。この際に樹脂温度は340℃未満にする事がより望ましい。

#### 【0049】

該マスターバッチ中の導電付与材の好ましい配合量は5～30重量%である。より好ましくは8～25重量%である。

該マスターバッチは市販しているものを使用しても構わない。市販品のマスターバッチの例としては、ハイペリオンキャタリストインターナショナル社から入手可能なポリアミド66/カーボンフィブリルマスターバッチ（商品名：Polyamide66 with Fibril™ Nanotubes RMB4620-00：カーボンフィブリル量20%）等が挙げられる。

## 【0050】

本発明の樹脂成形体は、ポリアミドが連続相を形成し、ポリフェニレンエーテルとブロック共重合体の混合物が分散相を形成する必要がある。ポリアミドが連続相を形成できない条件においては、本発明の効果である塗装密着性が発現できない可能性がある。

本発明の樹脂成形体は、成形体の最表面におけるポリアミドの面積率が80%以上である部分を有する必要がある。好ましくは90%以上である部分を有する事である。更に好ましくは、成形体の最表面におけるポリアミドの面積率が80%以上である部分の、成形体全表面積に対する面積割合が50%以上である事であり、最も好ましくは90%以上である部分の、成形体全表面積に対する面積割合が50%以上であることである。面積割合が50%を下回らない状態に保つことにより塗装密着性を高く保つことができる。

## 【0051】

ここでいう成形体最表面におけるポリアミドの面積率は以下の方法で測定することが可能である。

成形体を幅約1cm、長さ約1cmの形状に切断し（ペレットの場合は、切断せずにそのまま使用する）、20℃～80℃に温度調節されたリナータングステン酸10重量%水溶液に、24時間を超えない範囲で浸漬し、ポリアミド部分を選択的に染色する。

## 【0052】

染色後、成形体を取り出し水洗し乾燥し、得られた平板状成形片の表面を電界放出形走査電子顕微鏡FE-SEM〔機器名：S-4700型/（株）日立製作所〕を用いて、5kVの加速電圧下で、表面に対して直角の角度で反射電子像を撮影する。（倍率は2,500倍）

この時タングステンに染色されたポリアミドがタングステンの電子反射により白く見え、それ以外の染色されていない部分が黒く見え、最表面のポリアミドの面積が大まかに判る。

## 【0053】

得られた反射電子像写真を画像解析装置（機器名：Image-Pro PL

US ver. 4.0/Media Cybernetics社製)により、撮影した全面積に対する白く反射している面積の比を計算し、ポリアミド面積率とする。(この時、白と黒の面積比を算出する時の二値化のしきい値は、色調のヒストグラムより白と黒のピーク値を求め、その中間値とする。)

本発明においては、JIS K7105に準拠して測定した光沢度[Gs (60°)]が50%以下を示す部分の面積が、成形体全表面積の50%以上である事が必要である。

#### 【0054】

本発明においては、分散相を形成する樹脂の溶融粘度(290℃, 1000 sec<sup>-1</sup>)が800 Pa・s以上であることが望ましい。更に好ましくは1000 Pa・s以上である。

また、連続相を形成する樹脂の溶融粘度(290℃, 1000 sec<sup>-1</sup>)は200 Pa・s未満であることが望ましい。さらに好ましくは100 Pa・s未満である。

#### 【0055】

さらに分散相樹脂と連続相樹脂の溶融粘度の比が(連続相を形成する樹脂の溶融粘度に対する分散相を形成する樹脂の溶融粘度の比)が10以上であることが望ましく、好ましくは20以上である事が望ましい

これら、分散相樹脂と連続相樹脂の溶融粘度は、例えば、分散相樹脂の場合、その分散相を形成する樹脂組成のみで押出を行い、得られたペレットの溶融粘度をキャピラリーレオメーター等で実測することにより測定可能である。連続相樹脂についても同じである。但しこの時、後述するフィラー等は含めない。

#### 【0056】

分散相を形成する樹脂の溶融粘度が800 Pa・s以上の場合、連続相を形成する樹脂の溶融粘度が200 Pa・s以下の場合、及び分散相樹脂と連続相樹脂の溶融粘度比が10以上にすることにより、本願の特徴である塗装密着性を高く保つことが可能となる。

本発明において、連続相に対する分散相の重量比率が1.0を下回る範囲が好ましい。より好ましくは、0.9以下である。1.0を下回る組成比とすること

により、ポリアミドの面積率を安定して高めることが可能となる。

分散相中のポリフェニレンエーテルの比率は、分散相全体を100重量%とした際に、50～90重量%であることが望ましい。分散相中のポリフェニレンエーテル濃度を高く保つことにより、光沢度を低く保つことが可能となる。

本発明では、上記した成分のほかに、本成分の効果を損なわない範囲で必要に応じて付加的成分を添加しても構わない。

#### 【0057】

付加的成分の例としては、ポリエステル、ポリオレフィン等の他の熱可塑性樹脂、無機充填材（タルク、カオリン、ゾノトライト、ワラストナイト、酸化チタン、チタン酸カリウム、炭素繊維、ガラス繊維など、）、無機充填材と樹脂との親和性を高める為の公知のシランカップリング剤、難燃剤（ハロゲン化された樹脂、シリコン系難燃剤、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、有機リン酸エステル化合物、ポリリン酸アンモニウム、赤燐など）、滴下防止効果を示すフッ素系ポリマー、可塑剤（オイル、低分子量ポリオレフィン、ポリエチレングリコール、脂肪酸エステル類等）及び、三酸化アンチモン等の難燃助剤、カーボンブラック等の着色剤、カーボンファイバー、導電性カーボンブラック及びカーボンフィブリル等の導電性付与材、帯電防止剤、各種過酸化物、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等である。

#### 【0058】

これらの成分の具体的な添加量は、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ブロック共重合体及び相溶化剤の合計量100重量部に対して、合計で100重量部を越えない範囲である。

本発明の組成物を得るための具体的な加工機械としては、例えば、単軸押出機、二軸押出機、ロール、ニーダー、ブラベンダープラストグラフ、バンバリーミキサー等が挙げられるが、中でも二軸押出機が好ましく、特に、上流側供給口と1カ所以上の下流側供給口を備えた二軸押出機が最も好ましい。

#### 【0059】

特に、3つ以上の供給装置を備えたスクリー径50mm以上の押出機を用いてポリアミド、ポリフェニレンエーテル、相溶化剤をそれぞれ異なる供給装置よ

り押出機に供給し熔融混練する事が中でも最も好ましい。

特に粒状の相溶化剤と粉体状のポリフェニレンエーテルを用いた場合、両者を異なる供給装置で供給する事により分級を防止し、供給装置内の場所によりポリフェニレンエーテルと相溶化剤の比が変化するという問題点を未然に防ぐことができる。

#### 【0060】

本発明でいう供給装置とは、種々の形状（ペレット状、パウダー状、ファイバー状またはブロック状等）の材料を定量的に供給できる装置であり、供給方法はスクリー回転により材料を供給する方法、ベルト回転により材料を供給する方法及び、振動により材料を供給する方法等が挙げられるが、定量的に材料を供給できるものであれば、いずれの方法であっても構わない。また、中でもより好ましい供給装置として、計量しながら供給を行える供給装置が挙げられる。

#### 【0061】

具体的には、常に重量を検出する事で実供給量に応じて、回転数等を自動的に制御し、供給量を自動調節する機能を有する供給装置である。この機能を持つ供給装置は例えばロスインウェイト式フィーダー等の名で当業者には周知のものである。

押出機等に供給されるポリフェニレンエーテルと相溶化剤の比が変化すると、分散相の粘度・粒径が変化し、場所により光沢度や塗装密着性が変化する等の悪影響が発生する可能性がある。

#### 【0062】

また、特に相溶化剤の供給装置としてはスクリー式重量フィーダーを使用することが望ましい。スクリー式重量フィーダーを使用することで供給の安定性が増し、品質の安定化につながり更に有効である。

加工時の熔融混練温度は特に限定されるものではないが、混練状態等を考慮して通常 240～360℃の中から好適な組成物が得られる条件を任意に選ぶことができる。この際の好ましい樹脂温度は 310～340℃である。

本発明の具体的な製造方法を例示するがもちろんこれに限定されるものではない。

## 【0063】

上流側供給口と1カ所以上の下流側供給口を備えた二軸押出機の上流側供給口にスクリー式重量式フィーダーとベルト式重量フィーダーを各1基ずつ配し、下流側供給口にスクリー式重量フィーダーを1基配し、(1)ベルト式重量フィーダーからブロック共重合体とポリフェニレンエーテルの混合物を供給、スクリー式重量フィーダーより相溶化剤をそれぞれ独立して上流側供給口に供給し、熔融混練した後、下流側供給口よりポリアミドを供給し熔融混練する方法、(2)ベルト式重量フィーダーからポリフェニレンエーテルを供給、スクリー式重量フィーダーより相溶化剤とブロック共重合体の混合物をそれぞれ独立して上流側供給口に供給し、熔融混練した後、下流側供給口よりポリアミドを供給し熔融混練する方法、(3)ベルト式重量フィーダーから粉体状ポリフェニレンエーテルを供給、スクリー式重量フィーダーより相溶化剤とポリフェニレンエーテルペレットをそれぞれ独立して上流側供給口に供給し、熔融混練した後、下流側供給口よりポリアミドを供給し熔融混練する方法等が挙げられる。

## 【0064】

本発明でいう成形体とは、射出成形したものに限定されず、押出成形されたシート・フィルム・ペレット、及びそれから射出成形等で2次加工された射出成形体まで包含される。好ましい成形体の形状は、直径3mm未満、長さ3mm未満の円柱状ペレット、直径3mm未満の球状ペレット、直径4mm未満の円盤状ペレットまたはこれらペレットを射出成形してなる射出成形体である。

## 【0065】

本発明の成形体の用途としては、例えばリレーブロック材料等に代表されるオートバイ・自動車の電装部品、ICトレイ材料、各種ディスクプレーヤー等のシャーシー、キャビネット等の電気・電子部品、各種コンピューターおよびその周辺機器等のOA部品や機械部品、さらにはオートバイのカウルや、自動車のバンパー・フェンダー・ドアパネル・各種モール・エンブレム・アウタードアハンドル・ドアミラーハウジング・ホイールキャップ・ルーフレール及びそのステイ材・スポイラー等に代表される外装材や、インストゥルメントパネル、コンソールボックス、トリム等に代表される内装部材等に好適に使用できる。

これらの中でも特に自動車外装材として好適に使用できる。

#### 【0066】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例及び比較例により、更に詳細に説明する。

#### 【0067】

##### 【実施例1】

上流側供給口にベルト式重量フィーダー1基とスクリー式重量フィーダー2基を配し、下流側第一供給口にスクリー式重量フィーダー1基を配した、上流側供給口に1箇所と下流側の2箇所の供給口を有するZSK70MC同方向回転二軸押出機〔コペリオン社（ドイツ）製、 $L/D=46$ 、 $L/D=26$ の位置に下流側第一供給口と $L/D=34$ の位置に下流側第2供給口を有する〕を用いて、スクリー回転数500rpm、吐出量909kg/hで熔融混練を実施した。この時のバレル温度設定は、ゾーン1は水冷、ゾーン2及び3は250℃、ゾーン4～7は320℃、ゾーン8～12までは280℃、ダイは320℃に設定した。

#### 【0068】

還元粘度（0.5g/dl、クロロホルム溶液、30℃測定）が0.52dl/gのポリフェニレンエーテルパウダー〔以下、単にPPEと略記〕を上流側供給口に配したスクリー式重量フィーダー（以下、単にフィーダー1と略記）に充填した。

数平均分子量246,000のスチレン-エチレンブチレン-スチレンブロック共重合体（結合スチレン量33%）〔以下単にSEBS-1と略記〕4重量部及び数平均分子量98,500のスチレン-エチレンブチレン-スチレンブロック共重合体（結合スチレン量29%）〔以下、単にSEBS-2と略記〕8重量部をヘンシェルミキサーでドライブレンドし、上流側供給口に配したベルト式重量フィーダー（以下、単にフィーダー3と略記）に充填した。

#### 【0069】

粘度数120ml/g、末端アミノ基濃度 $2.5 \times 10^5$ mol/g、末端カルボキシル基濃度 $1.16 \times 10^6$ mol/gのポリアミド〔以下、単にPAー

1と略記] 40重量部と、粘度数 $130\text{ ml/g}$ 、末端アミノ基濃度 $4.2 \times 10^5\text{ mol/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $9.1 \times 10^5\text{ mol/g}$ のポリアミド [以下、単にPA-2と略記] 10重量部をタンブラーでドライブレンドし、下流側供給口に配したスクリー式重量フィーダー (以下、単にフィーダー4と略記) に充填した。

#### 【0070】

無水マレイン酸 [三菱化学 (株) 製: 直径 $4 \sim 5\text{ mm}$ のタブレット形状] (以下、単にMAH) を上流側供給口に配したスクリー式重量フィーダー (以下、単にフィーダー2と略記) に充填した。

これら原材料を、表1に記載の割合になるようにフィーダーの供給量を調整し、押出機で熔融混練した。

次に、分散相を形成する樹脂の熔融粘度を測定するため、フィーダー4を除く3つのフィーダーのみを運転し、押出を実施し、分散相樹脂のみのペレットを得た。次に連続相を形成する樹脂の熔融粘度を測定するためフィーダー4のみを運転した状態で押出を実施し、連続相樹脂のみのペレットを得た。

#### 【0071】

得られたそれぞれのペレットを用いて、キャピラリーレオメーターで $290^\circ\text{C}$ 、 $1000\text{ sec}^{-1}$ での熔融粘度を測定し、表1に分散相熔融粘度 ( $\eta_d$ ) 及び連続相熔融粘度 ( $\eta_m$ ) として記載した。また両者の粘度比も ( $\eta_d$ ) / ( $\eta_m$ ) として記載した。

得られたペレット約 $10\text{ g}$ を約 $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚みにマイクロトームでスライスし、 $50\text{ ml}$ のクロロホルムでソックスレー抽出した。得られたクロロホルム溶液 (クロロホルムに可溶の成分: 主としてポリフェニレンエーテルとブロック共重合体が含有されている) を、GPCを用いて、紫外分光検出器で測定し標準ポリスチレンで換算し算出した。この時、同時に溶出してくるブロック共重合体を検出しないよう測定紫外線波長を $283\text{ nm}$ に設定した。

#### 【0072】

得られた分子量データから、分子量 $70,000$ 以上の量と分子量 $10,000$ 未満の量を計算した。表1には、PPE Mw $70,000$ 以上分率及びPP

E Mw10, 000以下分率として記載した。

得られたペレットのポリアミド面積率を求めるため、ペレットを40℃に温度調節されたリン-タングステン酸10重量%水溶液に、8時間浸漬し、ポリアミド部分を選択的に染色した後、試料を取り出し水洗し乾燥し、得られた染色済みペレットの表面を電界放出形走査電子顕微鏡FE-SEM〔機器名: S-4700型/(株)日立製作所〕を用いて、5kVの加速電圧下で、表面に対して直角の角度で反射電子像を倍率2,500倍で撮影した。

#### 【0073】

得られた反射電子像写真を画像解析装置(機器名: Image-Pro PLUS ver. 4.0/Media Cybernetics社製)により、撮影した全面積に対する白く反射している面積の比を計算し、ポリアミド面積率として表1に記載した。(この時、白と黒の面積比を算出する時の二値化のしきい値は、色調のヒストグラムより白と黒のピーク値を求め、その中間値とした。)

IS80EPN射出成形機を用いて、幅50mm、長さ90mm、厚み2.5mmの平板状成形片に成形した。

#### 【0074】

平板状成形片表面の光沢度[Gs(60°)]をJIS K7105に従い測定し表1に記載した。なお、この時、場所を違って10箇所での光沢度を測定したが、すべてほぼ同じ値であったので平均値を表1に記載した。

次に、得られた平板状成形片の塗装密着性を測定するため、自動吹き付け塗装装置を用いて、塗膜厚みが20μmになるよう調節し、塗装を実施した。塗料はオリジン(株)製Z-NYを使用した。吹き付け塗装後、80℃の温度で30分間焼付けを実施した。

#### 【0075】

塗装実施後、温度23℃、湿度50%の環境下に静置し、24時間後、2cm×2cmの範囲で一目が2mm四方になるようにカッターナイフで碁盤目状に傷を付け(合計で100目となる)、セロハンテープ貼付し一気に引き剥がす塗膜剥離試験を実施した。100目の内、剥離試験後に剥離せずに残った碁盤目数を測定した。結果は塗装密着性として表1に併記した。

## 【0076】

## 【実施例2】

フィーダー2から供給するものを無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルペレット（以下、単にMPPEと略記）とし、各々の配合量を表1に記載した比に変更した以外はすべて実施例1と同様に実施した。なお、MPPEペレットは、還元粘度0.42dl/gのポリフェニレンエーテル100重量部に無水マレイン酸3重量部をドライブレンドし、ZSK-40押出機〔コペリオン社（ドイツ）製、L/D=42〕で樹脂温度320℃で熔融混練し、得られたペレットである。

各評価結果は、表1に併記した。

## 【0077】

## 【実施例3】

各フィーダーより添加するものと配合比を表1記載の様に変更した以外はすべて実施例1と同様に実施し、各種特性評価を行った。なお、表中のフィーダー4から添加したPA-3は粘度数230ml/g、末端アミノ基濃度 $2.4 \times 10^5 \text{ mol/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $4.8 \times 10^5 \text{ mol/g}$ のポリアミドであり、PA-4は、導電性カーボンブラック〔ケッチェンブラックEC600JD：ケッチェンブラックインターナショナル社製〕を予め10重量%の量でPA-1中に熔融混練したマスターバッチである。実施例3中の導電性カーボンブラックの最終的な量は2%である。

得られた結果は表1に併記した。

## 【0078】

## 【実施例4】

各フィーダーより添加するものと配合比を表1記載の様に変更した以外はすべて実施例1と同様に実施し、各種特性評価を行った。

得られた結果は表1に併記した。

## 【0079】

## 【比較例1】

各フィーダーより添加するものを表1記載の様に変更した以外はすべて実施例

1と同様に実施し、各種特性評価を行った。得られた結果は表1に併記した。

なお、フィーダー1からは、PPE-1と還元粘度が0.42 dl/gのポリフェニレンエーテルパウダー（以下、単にPPE-2と略記）の異なるポリフェニレンエーテルとMAHをタンブラーで予めドライブレンドしたものを供給した。この押出時に、サージングと呼ばれる、ストランド径が変化する現象が確認された。

【0080】

【表1】

単位		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
上流側供給口						
ファイダー 1	PPE-1	重量部	38	18	23	18
	PPE-2				15	
	MAH				0.2	
ファイダー 2	MPPE	重量部		15	30	10
	MAH		0.2		4	
	SEBS-1		4	4	8	
ファイダー 3	SEBS-2	重量部	8	8	10	8
下流側供給口						
ファイダー 4	PA-1	重量部	40	40	20	
	PA-2		10	10	10	
	PA-3				40	50
	PA-4				20	20
ポリアミド面積率						
PPE Mw70,000以上分率		%	84	90	86	95
PPE Mw10,000以下分率		重量%	31	22	18	39
Gs(60°)		重量%	5	5	7	4
分散相溶解粘度(ηd)		°C	16	20	54	13
連続相溶解粘度(ηm)		Pa's	1570	1380	950	1760
(ηd)/(ηm)		Pa's	50	50	30	50
塗装密着性		—	31.4	27.6	31.7	35.2
		個	95	100	82	100

## 【0081】

## 【発明の効果】

本発明の樹脂成形体は、塗装密着性に優れ、更に機械的物性、耐熱性、流動性のバランスにも優れ、自動車外装材はもちろんのこと、電気・電子部品、OA部品、機械部品及びオートバイ・自動車の電装部品内装部品などの幅広い分野にも好適に用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 塗装密着性に優れ、更に機械的物性、耐熱性、流動性のバランスにも優れる樹脂成形体の提供。

【解決手段】 ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、相溶化剤および芳香族ビニル化合物ブロックと共役ジエン化合物ブロックからなるブロック共重合体の水素添加物を含む樹脂成形体で、成形体の最表面におけるポリアミドの面積率が80%以上になるように制御された樹脂成形体とする。

【選択図】 選択図なし

【書類名】 出願人名義変更届 (一般承継)  
【提出日】 平成15年10月 7日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【事件の表示】  
【出願番号】 特願2003-119814  
【承継人】  
【識別番号】 303046314  
【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社  
【代表者】 藤原 健嗣  
【提出物件の目録】  
【物件名】 商業登記簿謄本 1  
【援用の表示】 平成 0 3 年特許願第 0 4 6 6 5 4 号  
【物件名】 承継証明書 1  
【援用の表示】 平成 0 3 年特許願第 0 4 6 6 5 4 号

特願 2003-119814

出願人履歴情報

識別番号

[000000033]

1. 変更年月日

2001年 1月 4日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏 名

旭化成株式会社

特願 2003-119814

出願人履歴情報

識別番号

[303046314]

1. 変更年月日

2003年 8月20日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

氏名

旭化成ケミカルズ株式会社